



(10) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKENAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 199 48 111 A 1

(51) Int. Cl. 7:

C 08 F 8/32

C 10 M 149/16

C 10 L 10/00

C 10 L 1/14

(21) Aktenzeichen: 199 48 111.3

(22) Anmeldetag: 6. 10. 1999

(43) Offenlegungstag: 12. 4. 2001

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:

Kinzebach und Kollegen, 81679 München

(72) Erfinder:

Lange, Arno, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Rath, Hans-Peter, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Posselt, Dietmar, Dr., 69120 Heidelberg, DE; Trötsch-Schaller, Irene, Dr., 67281 Bissersheim, DE; Walter, Marc, Dr., 67227 Frankenthal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte

(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte durch

a) Alkylierung eines Phenols mit hochreaktivem Polyisobuten bei einer Temperatur unterhalb von etwa 50°C in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators;

b) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit Formaldehyd, einem Oligomer oder einem Polymer des Formaldehyds und

wenigstens einem Amin, das wenigstens eine sekundäre Aminofunktion und keine primäre Aminofunktion aufweist,
oder

c) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit wenigstens einem Addukt aus wenigstens einem Amin, das wenigstens eine sekundäre oder primäre Aminofunktion aufweist, und Formaldehyd, einem Oligomer des Formaldehyds, einem Polymer des Formaldehyds oder einem Formaldehydäquivalent,

die nach diesem Verfahren erhältlichen Mannichaddukte, die Verwendung der Mannichaddukte als Detergentsadditive in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, sowie Additive-Konzentrate, Kraftstoffzusammensetzung und Schmierstoffzusammensetzungen, sowie Additiv-Konzentrate, Kraftstoffzusammensetzungen und Schmierstoffzusammensetzungen, die diese Mannichaddukte enthalten.

DE 199 48 111 A 1

DE 199 48 111 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte, die nach diesem Verfahren erhältlichen Mannichaddukte und die Verwendung der Mannichaddukte als Detergensadditiv in

5 Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen.

Vergaser und Einlasssysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellenghäuseentlüftungsgase verursacht werden.

10 Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so dass das Gemisch magerer, die Verbrennung unvollständiger wird und damit die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden. Steigender Benzinverbrauch ist die Folge.

15 Es ist bekannt, dass zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen von Ottomotoren verwendet werden (vgl. z. B.: M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

Eine überragende Rolle für derartige Kraftstoffadditive spielen aminoalkylierte Polyalkylenhydroxyaromaten, wie sie in der Regel durch Mannich-Reaktion von Aminen und Aldehyden mit Polyalkylensubstituierten Hydroxyaromaten zugänglich sind. Diese sogenannten Mannichaddukte fallen in der Regel als komplexe Gemische mehrerer aminhaltiger Addukte mit unterschiedlicher Reinigungsaktivität und aminfreier, in der Regel weniger reinigungsaktiver Addukte an.

20 Solche Mannichaddukte zeigen im Allgemeinen eine gute Reinigungswirkung, sind jedoch mit einer Reihe von Nachteilen behaftet.

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Gemische beobachtet man oft eine dunkle Färbung und einen intensiven Geruch, die die Kundenakzeptanz negativ beeinflussen. Gravierender ist jedoch, dass solche herkömmlichen Mannichaddukte je nach Zusammensetzung, Kettenlänge des Polyalkyen-Teils im Molekül, nach Motortyp und nach Anwen-

25 dungskonzentration des Additivs, sogenanntes Ventilstecken verursachen können, welches zum totalen Motorausfall führen kann. Unter "Ventilstecken" versteht man den vollständigen Kompressionsverlust auf einem oder mehreren Zylindern des Verbrennungsmotors, wenn – verursacht durch Polymerablagerungen am Ventilschaft – die Federkräfte nicht mehr ausreichen, die Ventile ordnungsgemäß zu schließen.

So beschreiben eine Reihe von Publikationen, beispielweise die GB-A-1,368,532, die US-A-4,231,759, die US-A-30 5,634,951 und die US-A-5,725,612 Kraftstoffadditive auf Basis von Mannichaddukten, die aus Polyolefin-substituierten Hydroxyaromaten erhältlich sind. Bei den dort offenbarten Mannichaddukten handelt es sich ausnahmslos um solche, die durch Alkylierung von Phenolen mit niedrigreaktiven Polyolefinen und anschließender Mannich-Reaktion zugänglich sind. Solche niedrigreaktiven Polyolefine werden meist durch Polymerisation von Olefingemischen erzeugt und weisen ein stark uneinheitliches Polymergerüst sowie einen geringen Anteil an endständigen Doppelbindungen auf. Der Einsatz von solchen niedrigreaktiven Polyolefinen zur Herstellung von Mannichaddukten führt zu niedrigen Ausbeuten im Alkylierungsschritt (kleiner 83%, siehe z. B. US-A-5,634,951), uneinheitlichen Produktverteilungen und mäßiger Reinigungswirkung bei der Verwendung als Kraftstoffadditiv.

Demgegenüber beschreibt die EP-A-0 831 141 verbesserte Detergenzien für Kohlenwasserstofftreibstoffe, die durch eine Mannich-Reaktion eines Polyisobuten-substituierten Phenols aus einem hochreaktiven Polyisobuten, das mindestens 70% olefinische Doppelbindungen des Vinylidentyps aufweist, einem Aldehyd und Ethylendiamin erhältlich sind. Die bei der Alkylierung eingesetzten Polyisobutene weisen ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 auf und führen zu Polyisobuten-substituierten Phenolen, die ein Verhältnis von para- zu ortho-Substitution von etwa 3 : 1 aufweisen. Die so erhaltenen Mannichaddukte fallen jedoch auch hier als komplexe und breit verteilte Gemische mit vergleichsweise geringem Stickstoffanteil an, wie aus den statt analytischer Daten angegebenen Summenparametern Stickstoffgehalt und Basenzahl deutlich wird.

45 Die aus dem Stand der Technik bekannten Kraft- und Schmierstoffadditive auf Basis von Mannichaddukten weisen in der Regel Gehalte an stickstoffhaltigen Verbindungen von < 50 Mol-% und sehr breite Molekulargewichtsverteilungen auf. Daher vermochten auch diese Additive auf Basis von Mannich-Produkten die bekannten Probleme, wie unerwünschte Farbigkeit, unangenehmer Geruch und vor allem das problematische Ventilstecken, nicht zu beseitigen. Zudem ist eine weitere Steigung der Leistungsfähigkeit solcher Kraftstoffadditive wünschenswert, zum einen, um mit den steigenden Anforderungen durch die fortschreitende Motorentechnik Schritt zu halten und zum anderen, um den für die erwünschte Wirkung erforderlichen Konzentrationsbereich für die Additive im Kraftstoff möglichst nach unten zu erweitern.

50 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Mannich-Produkte auf Basis von Polyalkylenphenolen mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst wird, bei dem man spezielle Polyisobuten-substituierte Phenole, die durch Alkylierung von Phenolen mit hochreaktiven Polyisobutenen erhältlich sind, entweder mit Formaldehyd, Oligo- oder Polymeren des Formaldehyds in Gegenwart eines sekundären Amins oder mit einem Addukt wenigstens eines Amins an Formaldehyd, eine sonstige Formaldehydquelle oder ein Formaldehydäquivalent, umsetzt.

55 Insbesondere war es überraschend, dass die so erhaltenen Mannichaddukte ein deutlich verbessertes Viskositätsverhalten, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, und eine verbesserte Detergenswirkung ohne die verbreiteten Nachteile des Standes der Technik zeigen. Die so erhaltenen Mannichaddukte weisen einen besonders hohen Anteil an stickstoffhaltigen Verbindungen und eine vergleichsweise enge Molekulargewichtsverteilung auf. Zudem wurde überraschenderweise gefunden, dass die Reinigungswirkung der Mannichaddukte im Gegensatz zur Lehre des Standes der Technik nur wenig von Art und Struktur des eingesetzten Amins abhängt. Darüber hinaus wurde gefunden, dass sich die so erhaltenen Mannichaddukte durch ein säulenchromatographisches Trennverfahren besonders einfach fraktionieren und damit weiter vereinheitlichen lassen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte durch

a) Alkylierung eines Phenols mit hochreaktivem Polyisobuten bei einer Temperatur unterhalb von etwa 50 00 in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators; 5

b) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit Formaldehyd, einem Oligomer oder einem Polymer des Formaldehyds und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine sekundäre Aminofunktion und keine primäre Aminofunktion aufweist, oder

c) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit wenigstens einem Addukt aus wenigstens einem Amin, das wenigstens eine sekundäre oder primäre Aminofunktion aufweist, und Formaldehyd, einem Oligomer des Formaldehyds, einem Polymer des Formaldehyds oder einem Formaldehydäquivalent. 10

Geeignete Polyisobutene sind sogenannte "hochreaktive" Polyisobutene, die sich von den "niedrigreaktiven" Polyisobutenen durch den Gehalt an terminal angeordneten ethylenischen Doppelbindungen unterscheiden. Geeignete hochreaktive Polyisobutene sind beispielsweise Polyisobutene, die einen Anteil an Vinyliden-Doppelbindungen von größer 70 Mol-%, insbesondere größer 80 Mol-% und insbesondere größer 85 Mol-%, bezogen auf die Polyisobuten-Makromoleküle, aufweisen. Bevorzugt sind insbesondere Polyisobutene, die einheitliche Polymergerüste aufweisen. Einheitliche Polymergerüste weisen insbesondere solche Polyisobutene auf, die zu wenigstens 85 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-% aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind. Vorzugsweise weisen solche hochreaktiven Polyisobutene ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 200 und 20 000 auf. Geeignet zur Herstellung von Kraftstoffadditiven sind insbesondere hochreaktive Polyisobutene, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 3 000, besonders bevorzugt 400 bis 2 500 und ganz besonders bevorzugt 500 bis 1 500, aufweisen, z. B. ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 550, etwa 800, etwa 1 000 oder etwa 2 300. Geeignet zur Herstellung von Schmierstoffadditiven sind insbesondere hochreaktive Polyisobutene, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 2 500 bis 15 000, besonders bevorzugt 3 000 bis 12 500 und ganz besonders bevorzugt 3 000 bis 10 000, aufweisen, z. B. ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 2 300, etwa 5 000 oder etwa 8 000. Vorzugsweise weisen die hochreaktiven Polyisobutene darüber hinaus eine Polydispersität von kleiner 3,0, insbesondere kleiner 1,9 und besonders bevorzugt von kleiner 1,7 oder kleiner 1,5, auf. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w geteilt durch das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n . 15

Besonders geeignete hochreaktive Polyisobutene sind z. B. die Glissopal®-Marken der BASF AG, insbesondere Glissopal 1000 ($M_n = 1 000$) und Glissopal V 33 ($M_n = 550$) und Glissopal 2300 ($M_n = 2 300$) und deren Mischungen. Andere zahlenmittlere Molekulargewichte können nach im Prinzip bekannter Weise durch Mischen von Polyisobutenen unterschiedlicher zahlenmittlerer Molekulargewichte oder durch extraktive Anreicherung von Polyisobutenen bestimmter Molekulargewichtsbereiche eingestellt werden. 20

Mit solch einem hochreaktiven Polyisobuten wird nun in einem ersten Schritt (Schritt a)) ein Phenol umgesetzt (alkyliert). Geeignet für die Umsetzung mit hochreaktiven Polyisobutenen sind unsubstituiertes Phenol und ein- oder zweifach substituierte Phenole. Als substituierte Phenole sind insbesondere einfach orthosubstituierte Phenole geeignet. Geeignete Substituenten sind z. B. C_1 - C_{20} -Alkylsubstituenten, C_1 - C_{20} -Alkoxysubstituenten oder ein weiterer Polyalkylenrest, insbesondere Polyalkylenreste auf Basis von hochreaktiven Polyisobutenen. Insbesondere geeignet als Substituenten sind C_1 - C_7 -Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl und Hexyl. Besonders geeignete alkylsubstituierte Phenole sind 2-Methylphenol und 2-Ethylphenol. Besonders bevorzugt für die Alkylierung mit Polyisobutenen ist unsubstituiertes Phenol. 25

Bei der Alkylierung wird das Phenol üblicherweise im Überschuss eingesetzt. Geeignet ist beispielsweise ein etwa 1,6 bis 5-facher Überschuss, wie etwa ein 2-facher oder ein etwa 4-facher Überschuss des Phenols. Das erhaltene Rohprodukt wird gegebenenfalls nach Aufreinigung unter b) oder c) weiter umgesetzt. 30

In einer Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird bei der Herstellung des Polyisobutenphenols das Phenol im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung das Reaktionsgemisch durch Extraktion mit Lösungsmitteln, vorzugsweise polaren Lösungsmitteln, wie Wasser oder C_1 - C_6 -Alkanolen oder Gemische davon, durch Strippen, d. h. durch Durchleiten von Wasserdampf oder gegebenenfalls Erhitzen von Gasen, z. B. Stickstoff, oder destillativ vom überschüssigen Phenol befreit. 35

Die Alkylierung des Phenols wird unterhalb von etwa 50°C, vorzugsweise unterhalb von 35°C und insbesondere unterhalb von 25°C, in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators durchgeführt. In der Regel wird die Alkylierung bei Temperaturen oberhalb von -40°C, vorzugsweise oberhalb von -30°C und insbesondere oberhalb von -20°C, durchgeführt. Besonders geeignet für die Alkylierung sind Temperaturen im Bereich von -10 bis +30°C, insbesondere im Bereich von -5 bis +25°C und besonders bevorzugt von 0 bis +20°C. 40

Geeignete Alkylierungskatalysatoren sind dem Fachmann bekannt. Geeignet sind beispielsweise Protonensäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und organische Sulfonsäuren, z. B. Trifluormethansulfonsäure, Lewissäuren, wie Aluminiumtrihalogenide, z. B. Aluminiumtrichlorid oder Aluminiumtribromid, Bortrihalogenide, z. B. Bortrifluorid und Bortrichlorid, Zinnhalogenide, z. B. Zinntetrachlorid, Titanhalogenide, z. B. Titanetetrabromid und Titanetetrachlorid; und Eisenhalogenide, z. B. Eisentrichlorid und Eisentribromid. Bevorzugt sind Addukte von Bortrihalogeniden, insbesondere Bortrifluorid, mit Elektronendonoren, wie Alkoholen, insbesondere C_1 - C_6 -Alkanolen oder Phenolen, oder Ethern. Besonders bevorzugt ist Bortrifluoridetherat. 45

Die Alkylierung wird vorzugsweise in einem flüssigen Medium durchgeführt. Dazu wird das Phenol vorzugsweise in einem der Reaktanden und/oder einem Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Erwärmen, gelöst. In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher die Alkylierung so durchgeführt, dass das Phenol oder das substituierte Phenol zuerst unter Zufuhr von Wärme geschmolzen und anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel und/oder dem Alkylierungskataly- 50

sator, insbesondere dem Bortrihalogenid-Addukt, versetzt wird. Danach wird das flüssige Gemisch auf eine geeignete Reaktionstemperatur gebracht. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Phenol erst aufgeschmolzen und mit dem Polyisobuten und gegebenenfalls einem geeigneten Lösungsmittel versetzt. Das so erhaltene flüssige Gemisch kann auf eine geeignete Reaktionstemperatur gebracht und anschließend mit dem Alkylierungskatalysator versetzt werden.

5 Geeignete Lösungsmittel für die Durchführung dieser Reaktion sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Pentan, Hexan und Heptan, insbesondere Hexan, Kohlenwasserstoffgemische, z. B. Petroleumbenzine mit Siedebereichen zwischen 35 und 100°C, Dialkylether, insbesondere Diethylether und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel.

10 Die Reaktion wird vorzugsweise durch die Zugabe des Katalysators oder eines der beiden Reaktanden, Phenol oder Polyisobuten, eingeleitet. Die Zugabe der die Reaktion einleitenden Komponente erfolgt vorzugsweise über einen Zeitraum von 5 bis 300 Minuten, bevorzugt 10 bis 200 und insbesondere 15 bis 180 Minuten, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches vorteilhaft die oben angegebenen Temperaturbereiche nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch vorzugsweise 30 Minuten bis 24 Stunden, insbesondere 60 Minuten bis 16 Stunden, bei einer Temperatur unterhalb von 30°C nachreagieren. Dabei werden die Reaktionsbedingungen vorzugsweise so gewählt, dass wenigstens 85%, insbesondere wenigstens 90% und besonders bevorzugt wenigstens 95% des Polyisobutenphenols entstehen. Die so erhaltenen Polyisobuten-substituierten Phenole bestehen vorzugsweise zu mehr als 85%, insbesondere mehr als 90% und besonders bevorzugt zu mehr als 95% aus Isomeren, deren Polyisobutenrest para-ständig zur Hydroxygruppe des Phenols ist.

15 20 Das unter a) erhaltene Reaktionsprodukt kann auf zwei verschiedene Arten zu den erfundungsgemäßen, vorteilhaften Mannichaddukten umgesetzt werden. Zum einen kann das unter a) erhaltene Reaktionsprodukt unter b) mit Formaldehyd, einem Oligomer und/oder einem Polymer des Formaldehyds (im Folgenden auch Formaldehydquelle genannt) und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine sekundäre und keine primäre Aminofunktion aufweist, umgesetzt werden.

25 Zum anderen kann das unter a) erhaltene Reaktionsprodukt unter c) mit wenigstens einem Addukt aus wenigstens einem Amin, das wenigstens eine sekundäre oder primäre Aminofunktion aufweist, und Formaldehyd, einem Oligomer oder einem Polymer des Formaldehyds (diese werden im Folgenden auch Formaldehydquellen genannt) oder einem Formaldehydäquivalent umgesetzt werden. Formaldehydäquivalente im Sinne dieser Erfindung sind Methylenkomponenten, die mit Aminen zu Iminen oder Aminalen reagieren können, wie z. B. Dihalogenmethan, insbesondere Dichlor- und Dibrommethan und Dialkoxymethan, insbesondere Dimethoxymethan und Diethoxymethan.

30 35 40 Diese Reaktionen werden in der Regel als Mannich- oder Mannichanaloge Reaktionen bezeichnet. Für die Umsetzung nach b) oder c) geeignete Formaldehydquellen sind Formalinlösungen, Formaldehydoligomere, z. B. Trioxan, und Polymere des Formaldehyds, wie Paraformaldehyd. Bevorzugt wird Paraformaldehyd eingesetzt. Formalinlösung ist besonders leicht zu handhaben. Selbstverständlich kann man auch gasförmigen Formaldehyd einsetzen. Geeignete Amine für die Umsetzung gemäß b) weisen wenigstens eine sekundäre Aminofunktion und gegebenenfalls eine oder mehrere tertiäre Aminofunktionen auf. Wesentlich ist, dass die gemäß b) umgesetzten Amine keine primäre Aminofunktion aufweisen, da sonst größere Mengen unerwünschter Oligomerisierungsprodukte auftreten können. Primäre Aminofunktionen im Sinne dieser Erfindung sind Aminofunktionen der Formel HNR^4R^5 , wobei einer der Reste R^4 oder R^5 für ein Wasserstoffatom steht und der andere Rest unter von Wasserstoff verschiedenen Substituenten ausgewählt ist. Sekundäre Aminofunktionen im Sinne dieser Erfindung sind Aminofunktionen der Formel HNR^4R^5 , wobei die Reste R^4 und R^5 unter von Wasserstoff verschiedenen Substituenten ausgewählt sind. Wenn für die Umsetzung gemäß b) Amine eingesetzt werden, die keine primäre Aminofunktion und nur eine, zwei oder drei, vorzugsweise nur eine sekundäre Aminofunktion aufweisen, lassen sich weitgehend unabhängig von der Reihenfolge der Zusammengabe der Reaktanden mit hoher Selektivität stickstoffhaltige Mannichaddukte herstellen, wobei das Produktbild durch die gewählte Stöchiometrie der Komponenten Polyisobutenphenol, Amin und Formaldehydquelle leicht zu steuern ist.

45 50 55 60 Geeignete Amine für die Umsetzung gemäß c) weisen wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminofunktion auf. Für die Umsetzung gemäß c) geeignete Amine können eine oder mehrere primäre Aminofunktionen und/oder eine oder mehrere sekundäre Aminofunktionen und darüber hinaus weitere tertiäre Aminofunktionen aufweisen. Wichtig für die Herstellung der erfundungsgemäßen Mannichaddukte nach dieser Variante ist, dass man aus wenigstens einem Amin und einer Formaldehydquelle oder einem Formaldehydäquivalent in Abwesenheit des Polyisobutenphenols ein Addukt bildet und dieses Addukt erst anschließend mit dem Polyisobutenphenol umsetzt. Dieses Verfahren führt auch ausgehend von Aminen, die eine oder mehrere primäre Aminogruppen aufweisen, zur Bildung der erfundungsgemäßen, vorteilhaften Mannichaddukte mit einem hohen Anteil an stickstoffhaltigen Verbindungen und Gemischen mit einer gegenüber dem Stand der Technik deutlich engeren Molekulargewichtsverteilung.

65 70 75 80 Die unter b) umgesetzten sekundären Amine führen weitgehend unabhängig von der Reihenfolge des Zusammengenbens der Reaktanden zur selektiven Bildung von vergleichsweise einheitlichen aminhaltigen Mannichaddukten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die ausgehend von sekundären Aminen gebildeten Mannichaddukte nicht mehr mit weiterem Formaldehyd und/oder Polyisobutenphenol zu höheren Addukten (z. B. Oligo- und Polymere) reagieren können. Möglicherweise führt die in der Regel höhere Reaktivität von sekundären Aminen gegenüber Nukleophilen unabhängig von der Reihenfolge des Zusammengenbens der Reaktanden, ähnlich wie unter c) beschrieben, zu einer vorgelagerten Bildung von Addukten aus Formaldehyd und Amin(en). Dies würde mit der gefundenen guten Selektivität auch des gemäß c) durchgeführten erfundungsgemäßen Verfahrens im Einklang stehen.

85 90 95 Vorzugsweise sind in den Aminen der Formel HNR^4R^5 die Reste R^4 und R^5 ausgewählt unter Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, C_3 - bis C_8 -Cycloalkyl- und C_1 - bis C_{20} -Alkoxyresten, die durch Heteroatome, ausgewählt unter N und O, unterbrochen und/oder substituiert sein können, wobei die Heteroatome wiederum Substituenten, vorzugsweise ausgewählt unter Wasserstoff, ausgewählt unter N und O, unterbrochen und/oder substituiert sein können; oder R^4 und R^5 bilden gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome, ausgewählt unter N und O aufweisen und mit einem, zwei oder drei C_1 - bis C_6 -Alkylresten substituiert sein kann. Weiterhin können R^4 und R^5 auch für Aryl- und Heteroarylreste stehen. Aryl- und Heteroarylreste weisen gegebenenfalls einen bis drei Substituenten, ausge-

wählt z. B. unter Hydroxy und den vorgenannten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxyresten und Polyisobutenresten, auf.

Geeignete Reste R⁴, R⁵ sind beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und n-Hexyl, 5-, 6- und 7-gliedrige gesättigte, ungesättigte oder aromatischen Carbo- und Heterocyclen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Tolyl, Xylyl, Cycloheptyl, Naphthyl, Tetrahydrofuranyl, Tetrahydropyranyl, Dioxanyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Pyridyl und Pyrimidyl.

Geeignete Verbindungen der Formel HNR⁴R⁵, die ausschließlich eine primäre Aminofunktion aufweisen, sind beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, iso-Butylamin, sek.-Butylamin, tert.-Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Anilin und Benzylamin.

Geeignete Verbindungen der Formel HNR⁴R⁵, die ausschließlich eine primäre Aminofunktion aufweisen und bei denen der Rest R⁴ oder R⁵ für durch das Heteroatom O unterbrochene und/oder substituierte Alkylreste steht, sind beispielsweise CII₃-O-C₂II₄-NII₂, C₂II₅-O-C₂II₄-NII₂, CII₃-O-C₃II₆-NII₂, C₂II₅-O-C₃II₆-NII₂, n-C₄II₉-O-C₄II₈-NII₂, II-O-C₂II₄-NH₂, HO-C₃H₇-NII₂ und HO-C₄H₈-NII₂.

Geeignete Verbindungen der Formel HNR⁴R⁵, die ausschließlich eine sekundäre Aminofunktion aufweisen, sind beispielsweise Dimethylamin, Diethylamin, Methylethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Disobutylamin, Di-sek.-butylamin, Di-tert.-butylamin, Dipentylamin, Dihexylamin, Dicyclopentylamin, Dicyclohexylamin und Diphenylamin.

Geeignete Verbindungen der Formel HNR⁴R⁵, die ausschließlich eine sekundäre Aminofunktion aufweisen und bei denen der Rest R⁴ und R⁵ für durch das Heteroatom O unterbrochene und/oder substituierte Alkylreste steht, sind beispielsweise (CH₃-O-C₂H₄)₂NH, (C₂H₅-O-C₂H₄)₂NH, (CH₃-O-C₃H₆)₂NH, (C₂H₅-O-C₃H₆)₂NH, (n-C₄H₉-O-C₄H₈)₂NH, (HO-C₂H₄)₂NH, (HO-C₃H₆)₂NH und (HO-C₄H₈)₂NH.

Geeignete Verbindungen der Formel HNR⁴R⁵, bei denen R⁴ und R⁵ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cyclus bilden, der ein oder zwei Heteroatome, ausgewählt unter N und O, aufweisen und mit einem, zwei oder drei C₁- bis C₆-Alkylresten substituiert sein kann, sind beispielsweise Pyrrolidin, Piperidin, Morgholin und Piperazin sowie deren substituierte Derivate, wie N-C₁ bis C₆-Alkylpiperazine und Dimethylmorpholin.

Geeignete Verbindungen der Formel HNR⁴R⁵, die durch N unterbrochene und/oder substituierte Alkylreste aufweisen, sind Alkyldiamine, Dialkylentriamine, Trialkylentetramine und Polyalkylenpolyamine, wie Oligo- oder Polyalkylenamine, insbesondere Oligo- oder Polyethylenimine, bevorzugt Oligoethylenimine, bestehend aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 und besonders bevorzugt 2 bis 3 Ethylenimineinheiten. Geeignet sind insbesondere solche Verbindungen, wie n-Propyldiamin, 1,4-Butandiamin, 1,6-Hexandiamin, Diethylentriamin und Triethylentetramin, sowie deren Alkylierungsprodukte, die wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminofunktion aufweisen, z. B. 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, N,N-Dimethylethylendiamin, N,N-Diethylethylendiamin und N,N,N',N'-Tetramethyldiethylentriamin. Ebenfalls geeignet ist Ethyldiamin.

Weitere geeignete Verbindungen der Formel HNR⁴R⁵ sind die Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, mit primären Aminen, sowie Copolymerate von Ethylenoxid mit Ethylenimin und/oder primären oder sekundären C₁- bis C₆-Alkylaminen.

Bevorzugte Verbindungen der Formel HNR⁴R⁵ sind 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, Di[3-(dimethylamino)-n-propyl]amin, Di[3-(diethylamino)-n-propyl]amin, Di[2-(dimethylamino)ethyl]amin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Dimethylmorpholin, N-Methylpiperazin, HO-C₂H₄-NH₂, (HO-C₂H₄)₂NH, H₃C-O-(CH₂)₂-NII₂, H₃C-O-(CH₂)₃-NH₂, HO-(CH₂)₃-NH₂, Diethylentriamin, Triethylentetramin, N,N-Diethylethylendiamin und N,N,N',N'-Tetramethyldiethylentriamin.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel HNR⁴R⁵ sind 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, Di[3-(dimethylamino)-n-propyl]amin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin und Morpholin.

Die für die Umsetzung b) geeigneten Reaktionstemperaturen hängen von einer Reihe von Faktoren ab. Bei der (Mannich-)Reaktion in Schritt b) entsteht Reaktionswasser. In der Regel wird dieses aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Das Entfernen des Reaktionswassers kann während der Reaktion, am Ende der Reaktionszeit oder nach beendeter Reaktion entfernt werden, beispielsweise destillativ. Vorteilhaft lässt sich das Reaktionswasser durch Erhitzen des Reaktionsgemisches in Gegenwart von Schleppmitteln entfernen. Geeignet als Schleppmittel sind beispielsweise organische Lösungsmittel, die mit Wasser ein Azeotrop bilden und/oder einen Siedepunkt oberhalb des Siedepunktes von Wasser aufweisen.

Besonders geeignete Schleppmittel sind Benzol und Alkyaromaten, insbesondere Tolyol, Xyole und Mischungen von Alkyaromaten mit anderen (hochsiedenden) Kohlenwasserstoffen. In der Regel wird das Entfernen des Reaktionswassers bei einer Temperatur durchgeführt, die in etwa dem Siedepunkt des Schleppmittels oder des Azeotrops aus Wasser und Schleppmittel entspricht.

Geeignete Temperaturen für das Entfernen des Reaktionswassers liegen daher bei Normaldruck im Bereich von 75 bis 200°C, bevorzugt 80 bis 180°C, und besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 150°C. Wird das Reaktionswasser bei verminderter Druck entfernt, sind die Temperaturen entsprechend den erniedrigten Siedetemperaturen zu verringern.

Die Reaktionstemperaturen für die (Mannich-)Reaktion in Schritt b) liegen vorzugsweise im Bereich von 10° bis 200°C, insbesondere im Bereich von 20 bis 180°C, z. B. etwa 35°C, etwa 90°C etwa 120°C oder etwa 140°C.

Die unter b) beschriebene Umsetzung kann beispielsweise so durchgeführt werden, dass Polyisobutenphenol, Amin und Formaldehydquelle zusammengegeben und das Reaktionsgemisch auf die gewünschte Reaktionstemperatur, vorzugsweise in den vorstehend genannten Temperaturbereichen, gebracht wird. Die unter b) beschriebene Umsetzung kann auch so durchgeführt werden, dass das Polyisobutenphenol und gegebenenfalls ein Lösungsmittel zuerst mit der Formaldehydquelle versetzt und gegebenenfalls auf die Reaktionstemperatur erwärmt wird und anschließend wenigstens ein sekundäres Amin zugegeben wird. Die Zugabe des Amins kann in einer Portion oder über einen Zeitraum vom 5 bis 300 Minuten, vorzugsweise 10 bis 150 Minuten durch mehrmaliges portionsweises Zugeben oder kontinuierliches Zugeben erfolgen. Die unter b) beschriebene Umsetzung kann auch so durchgeführt werden, dass zuerst Polyisobutenphenol und gegebenenfalls Lösungsmittel und Amin zusammengegeben, gegebenenfalls auf Reaktionstemperatur erwärmt und anschließend mit der Formaldehydquelle versetzt werden, wobei die Zugabe der Formaldehydquelle wie vorstehend für das Amin beschrieben erfolgen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Schritt b), d. h. die (Mannich-)Reaktion und das Entfernen des Reaktionswassers, in einer einzigen Schritt ausführbar.

onswassers etwa bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von etwa 80°C, etwa 110°C oder etwa 130°C mit aromatischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Toluol, Xylolen oder Gemischen davon, als Schleppmittel durchgeführt. Schritt b) wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die Reaktanden in einem Temperaturbereich zwischen 10 und 50°C zusammengegeben werden, gegebenenfalls 10 bis 300 Minuten in diesem Temperaturbereich vermischt werden, und anschließend innerhalb von 5 bis 180 Minuten, bevorzugt 10 bis 120 Minuten, auf die zur destillativen Entfernung des Reaktionswassers erforderliche Temperatur gebracht werden.

Die Gesamtreaktionszeit für die Umsetzung der Polyisobutenphenole zu den Mannichaddukten in Schritt b) liegt im Allgemeinen zwischen 10 Minuten und 24 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 Minuten und 16 Stunden und besonders bevorzugt zwischen 60 Minuten und 8 Stunden.

Bei der unter b) oder c) durchgeführten Mannich-Reaktion setzt man in der Regel 0,5 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Mol und insbesondere 0,8 bis 1,5 Mol Formaldehyd (bzw. eine entsprechende Menge einer Formaldehydquelle), sowie 0,5 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Mol und insbesondere 0,8 bis 1,5 Mol sekundäres Amin, bezogen auf 1 Mol Polyisobutenphenol aus a), ein.

Besonders bevorzugt werden die Reaktanden Formaldehydquelle, sekundäres Amin und Polyisobutenphenol in Schritt b) in einem etwa äquimolaren Verhältnis oder einem Verhältnis von etwa 2 : 2 : 1 oder im Verhältnis von etwa 1 : 2 : 1 eingesetzt. Damit lässt sich in der Regel ein weitgehend einheitliches Produktbild mit einem hohen Anteil an aminhaltigen Verbindungen erreichen. Dabei führen ein etwa äquimolares Verhältnis der Reaktanden und ein 1 : 2 : 1-Verhältnis der Reaktanden zur bevorzugten Bildung von mono-aminomethylierten Verbindungen. Ein Verhältnis der Reaktanden von etwa 2 : 2 : 1 führt zur bevorzugten Bildung von bisaminomethylierten Verbindungen.

Bei der unter c) beschriebenen Durchführung des Verfahrens wird zunächst ein Addukt aus Formaldehyd oder einem Formaldehydäquivalent, wie Dichlormethan oder Dibrommethan oder Dimethoxymethan, Amin, und gegebenenfalls Lösungsmittel durch Zusammengießen der Komponenten und gegebenenfalls unter Erwärmung auf vorstehend für b) beschriebene Temperaturbereiche und innerhalb der vorstehend für b) beschriebenen Reaktionszeiten, vorzugsweise 5 bis 180 Minuten, insbesondere 10 bis 90 Minuten, hergestellt. Während oder nach der Umsetzung von Amin und Formaldehydquelle kann gebildetes Reaktionswasser gewünschtenfalls, z. B. wie vorstehend beschrieben, entfernt werden. Das so erhaltene Reaktionsprodukt aus Amin und Formaldehyd kann gewünschtenfalls gereinigt und/oder isoliert werden. Insbesondere die durch Umsetzung von einem Äquivalent Formaldehyd oder einem Äquivalent eines Formaldehydäquivalents mit einem oder zwei Äquivalenten eines sekundären Amins oder einem Äquivalent eines primären Amins nach Entfernung des gebildeten Reaktionswassers, Alkohols oder Halogenids erhältlichen Addukte (sekundäres Amin: Methyleniminiumion oder Aminal; primäres Amin: Imin) lassen sich gewünschtenfalls isolieren, reinigen und/oder für eine spätere Umsetzung mit dem Polyisobutenphenol aufbewahren. Anschließend werden das Reaktionsprodukt aus Amin und Formaldehyd bzw. Formaldehydäquivalent und das Polyisobutenphenol miteinander versetzt, wobei das Zusammengießen in einer Portion, in mehreren Portionen oder kontinuierlich in den vorstehend genannten Zeiträumen erfolgen kann. Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten liegen üblicherweise in den wie vorstehend für die Reaktionsführungen nach b) beschriebenen Bereichen. Wenn man das Reaktionsprodukt aus Formaldehyd bzw. Formaldehydäquivalent und Amin isoliert, wird die Umsetzung mit dem Polyisobutenphenol vorzugsweise so durchgeführt, dass das Polyisobutenphenol und gegebenenfalls Lösungsmittel vorgelegt wird, die Vorlage gegebenenfalls auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 100°C erwärmt und anschließend das Addukt aus Amin und Formaldehyd bzw. Formaldehydäquivalent zugegeben wird. Das Addukt aus Amin und Formaldehyd bzw. Formaldehydäquivalent wird dann vorzugsweise über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 10 Stunden, insbesondere 10 Minuten bis 4 Stunden, zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 10 Minuten bis 5 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 4 Stunden, auf eine geeignete Reaktionstemperatur erwärmt. Gewünschtenfalls kann das bei der Umsetzung von Aminalen mit dem Polyisobutenphenol entstehende Amin in Abhängigkeit von der Flüchtigkeit des Amins abdestilliert und/oder im Vakuum entfernt werden.

Wenn man die unter c) beschriebene Reaktion ohne Isolierung des Adduktes aus Formaldehyd bzw. Formaldehydäquivalent und Amin(en) durchführt, werden vorzugsweise erst die Formaldehydquelle oder das Formaldehydäquivalent und Amin zusammengegeben, gegebenenfalls erwärmt und über einen Zeitraum von in der Regel wenigstens 5 Minuten, vorzugsweise 10 Minuten bis 4 Stunden, insbesondere 20 Minuten bis 60 Minuten, durchmischt und das Addukt mit dem Polyisobutenphenol versetzt. Vorzugsweise wird dazu das Polyisobutenphenol zu dem Addukt in der Vorlage zugegeben. Vorzugsweise wird das Gemisch 10 Minuten bis 6 Stunden, insbesondere 30 Minuten bis 4 Stunden, auf eine geeignete Reaktionstemperatur erhitzt. Geeignete Reaktionstemperaturen hierfür liegen beispielsweise im Bereich von 25 bis 120°C und insbesondere im Bereich von 50 bis 100°C.

Bevorzugt setzt man beim Einsatz primärer Amine gemäß c) als Addukt ein gegebenenfalls zuvor isoliertes N-Alkylmethylenimin ein, wobei sich der N-Alkylrest vorzugsweise von den vorstehend genannten Resten R⁴ oder R⁵ ableitet.

Bevorzugt setzt man bei der Verwendung sekundärer Amine gemäß c) als Addukt ein gegebenenfalls zuvor isoliertes Halbamin, Methyleniminiumion oder Aminal ein, wobei sich die Aminofunktionen des Halbaminals, Methyleniminiumions oder Aminals vorzugsweise von den vorstehend genannten sekundären Aminen HNR⁴R⁵ ableiten.

Vorzugsweise setzt man als Addukt gemäß c) ein Addukt aus wenigstens einem Amin und einer Formaldehydquelle ein, das durch wenigstens 15-minütige Umsetzung, beispielsweise durch etwa 30-minütige, etwa 60-minütige oder etwa 90-minütige Umsetzung der beiden Reaktanden bei einer Temperatur oberhalb von +15°C, vorzugsweise oberhalb von +20°C, z. B. in einem Temperaturbereich von 20 bis 30°C oder etwa 20 bis 50°C, erhalten wird. Gegebenenfalls kann anschließend gebildetes Reaktionswasser unter den wie vorstehend für b) beschriebenen Bedingungen, z. B. destillativ, entfernt werden.

Geeignete Lösungsmittel für die Umsetzung gemäß c) sind die für die Umsetzung gemäß b) beschriebenen Lösungs- und Schleppmittel sowie Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische mit Siedepunkten bzw. -bereichen zwischen +35 und +110°C, Alkohole, C₂-C₆-Dialkylether, cyclische Mono- und Diether mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Ethanol, Isopropanol, Butanole, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran und Dioxan.

Durch das unter c) beschriebene Vorgehen lässt sich in vielen Fällen weitgehend unabhängig vom eingesetzten Amin ein besonders einheitliches Produktbild erreichen, insbesondere, wenn die Reaktanden in etwa äquimolaren Mengen

oder einem stöchiometrischen Verhältnis von Formaldehyd bzw. Formaldehydäquivalent, Amin und Polyisobutenphenol von etwa 1 : 2 : 1 oder etwa 2 : 2 : 1 oder etwa 2 : 1 : 1 eingesetzt werden.

Vorzugsweise setzt man als Addukt gemäß c) ein Aminal des Formaldehyds mit einem sekundären Amin, ausgewählt unter Di-C₁-C₈-Alkylamin, deren Alkylgruppen durch eine N(C₁-C₄-Alkyl)₂-Gruppe substituiert sein können, und cyclische Aminen, die 4 bis 6 Kohlenstoffe aufweisen und deren Cyclus durch O und/oder N-C₁-C₄-Alkyl unterbrochen sein kann, ein.

Geeignete Aminale für die vorstehend beschriebene Umsetzung sind beispielsweise N,N,N',N'-Tetramethylmethylenediamin, N,N,N',N'-Tetraethylmethylenediamin, Bis{Di[3-(dimethylamino)-n-propyl]amino}methan, Bis(morpholino)methan und Bis(4-methylpiperazino)methan.

In einer weiteren Ausführungsform des Schrittes c) können die Polyisobutenphenole in einer analogen Reaktion mit Halbaminalen zu Mannichaddukten umgesetzt werden. Solche Halbaminale sind aus Formaldehydquellen oder Formaldehydäquivalenten und sekundären Aminen, die keine primäre Aminofunktion aufweisen, zugänglich und können in einer Ein-Töpf-Reaktion in Gegenwart der Polyisobutenphenole (Variante b)) erzeugt oder separat (Variante c)) hergestellt werden. Solche Halbaminale können mit C₁-C₁₂-Alkanolen verethert oder C₁-C₁₂-Carbonsäuren verestert sein. Geeignete Halbaminale sind beispielsweise N-Hydroxymethylmorpholin und N-Hydroxymethydiisopropylamin.

Mittels der vorstehend unter b) und c) beschriebenen Vorgehensweisen kann das Polyisobutenphenol durch Wahl der Stöchiometrie zu bisaminomethylierten Mannichaddukten umgesetzt werden. Zur Herstellung der Bisaddukte werden vorzugsweise Formaldehyd (bzw. Formaldehydquelle oder Formaldehydäquivalent) oder und Anine bzw. Imine, Aminale oder Halbaminale im zwei- bis dreifachen Überschuss eingesetzt und gegebenenfalls die Reaktionszeit verlängert.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens wird zuerst die Formaldehydquelle oder das Formaldehydäquivalent, vorzugsweise Formalinlösung oder Paraformaldehyd, gegebenenfalls in Lösungsmittel, vorgelegt, und eine etwa äquimolare Menge eines primären Amins, vorzugsweise eines nur eine primäre und keine sekundäre Aminogruppe aufweisenden Amins, bei einer Temperatur im Bereich von +15 bis +50°C, bevorzugt +20 bis +35°C, zugegeben. Anschließend wird das Gemisch 5 bis 90 Minuten, bevorzugt 15 bis 60 Minuten, bei einer Temperatur im vorstehend angegebenen Bereich durchmischt und anschließend mit dem Polyisobutenphenol aus Schritt a) und gegebenenfalls weiterem Lösungsmittel vereinigt. Anschließend wird die so erhaltene Mischung 30 Minuten bis 6 Stunden, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden, auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 100°C, vorzugsweise 50 bis 90°C erhitzt, beispielsweise unter Rückfluss. Anschließend kann das Reaktionsgemisch gewünschtenfalls gereinigt werden, beispielsweise durch Filtrieren und/oder Entfernen der flüchtigen Bestandteile, beispielsweise in Vakuum oder durch Destillation.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens wird das unter a) erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls Lösungsmittel vorgelegt und die Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 100°C, vorzugsweise 50 bis 90°C erhitzt, beispielsweise unter Rückfluss des Lösungsmittels. Anschließend gibt man bei dieser Temperatur langsam, beispielsweise über einen Zeitraum im Bereich von 30 Minuten bis 6 Stunden, vorzugsweise 2 Stunden bis 5 Stunden, entweder eine etwa äquimolare Menge oder 1,7 bis 2,5 Äquivalente, z. B. etwa 2 Äquivalente, eines Aminals, z. B. ein Tetra-C₁-C₄-alkylmethylenediamin, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, zu und lässt das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten bis 4 Stunden, insbesondere 1 bis 3 Stunden bei einer Temperatur in den vorgenannten Bereichen reagieren. Gegebenenfalls kann das Reaktionsgemisch anschließend gereinigt werden, beispielsweise durch Filtrieren und/oder Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum oder durch Destillation.

Geeignete Lösungsmittel für die beiden vorstehend beschriebenen Ausführungsformen des Schrittes c) sind Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffgemische, Ether oder Alkohole mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich im Bereich von 40 bis 100°C, insbesondere 50 bis 90°C. Insbesondere geeignet sind Tetrahydrofuran und Dioxan.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Umsetzung des erhaltenen Reaktionsproduktes wird zuerst das Polyisobutenphenol aus Schritt a) und gegebenenfalls Lösungsmittel vorgelegt. Anschließend gibt man langsam, beispielsweise durch Zutropfen, etwa äquimolare Mengen einer Formaldehydquelle und eines sekundären Amins, vorzugsweise ein Amin mit ausschließlich einer sekundären Aminofunktion, und gegebenenfalls Lösungsmittel zu. Anschließend vermischt man die Komponenten noch weitere 20 Minuten bis 3 Stunden, vorzugsweise 30 bis 90 Minuten, und erhitzt die Mischung anschließend für weitere 30 Minuten bis 4 Stunden, vorzugsweise 1 Stunde bis 3 Stunden, auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 100°C, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Reaktionsgemisch kann anschließend gereinigt werden, beispielsweise durch Filtrieren und/oder Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum oder durch Destillation. Geeignet als Lösungsmittel sind insbesondere die bei den vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen genannten Lösungsmittel. Bevorzugt ist Isopropanol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Polyisobutenphenol und eine etwa äquimolare Menge sekundäres Amin, vorzugsweise mit ausschließlich einer sekundären Aminogruppe, in Lösungsmittel vorgelegt. Anschließend gibt man langsam eine etwa äquimolare Menge einer Formaldehydquelle zu. Vorzugsweise erwärmt man das Reaktionsgemisch während der Zugabe der Formaldehydquelle auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 70, bevorzugt 40 bis 60°C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 1 bis 6 Stunden, bevorzugt 2 bis 4 Stunden, auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 130°C, bevorzugt 90 bis 120°C und besonders bevorzugt bis zum Rückfluss des Lösungsmittels erhitzt. Dabei wird vorzugsweise das gebildete Reaktionswasser destillativ entfernt. Als Lösungsmittel für diese Ausführungsform sind insbesondere aromatische Lösungsmittel oder deren Gemische mit hochsiedenden weiteren Kohlenwasserstoffen geeignet. Besonders geeignet sind Xylole und Toluol und deren Gemische, bevorzugt ist Toluol.

In der Regel erhält man nach den erfundungsgemäßen Verfahren ein Adduktgemisch, das mindestens 40 Mol-%, häufig mindestens 50 Mol-% und besonders bevorzugt mindestens 60 Mol-% Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib umfasst,

5

10

15

20

25

30

35

40

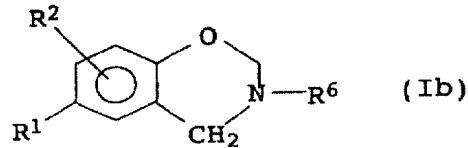
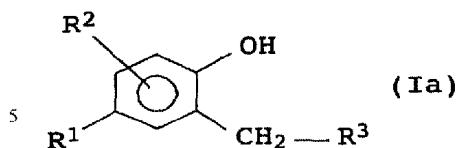
45

50

55

60

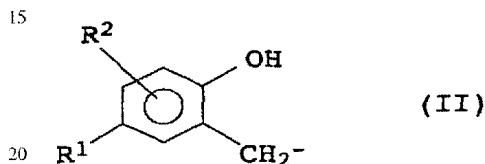
65



worin

R¹ für einen terminal gebundenen Polyisobutenrest,

10 R² für H, C₁ bis C₂₀-Alkyl, C₁ bis C₂₀-Alkoxy, Hydroxy, einen Polyalkylenrest oder CH₂NR⁴R⁵ steht, wobei R⁴ und R⁵ die unten angegebenen Bedeutungen aufweist, und
R³ für NR⁴R⁵ steht, worin R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H, C₁ bis C₂₀-Alkyl-, C₃ bis C₈-Cycloalkyl- und C₁ bis C₂₀-Alkoxyresten, die durch Heteroatome, ausgewählt unter N und O, unterbrochen und/oder substituiert sein können, und Phenolresten der Formel II,



worin R¹ und R² wie oben definiert sind;

mit der Maßgabe, dass R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig für H oder Phenolreste der Formel II stehen; oder R⁴ und R⁵ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cyclus bilden, der ein oder zwei Heteroatome, ausgewählt unter N und O, aufweist und mit einem, zwei oder drei C₁ bis C₆-Alkylresten substituiert sein kann; und

25 R⁶ für einen von H verschiedenen Rest R⁴ oder R⁵ steht.

Die Verbindungen der Formel Ib (Dihydrobenzoxazine) können in Gegenwart von Formaldehydquellen oder Formaldehydäquivalente aus Verbindungen der Formel Ia gebildet werden, in denen R⁴ oder R⁵ für H steht.

30 Bevorzugte Bedeutungen der Reste R¹ bis R⁶ leiten sich von den vorstehend beschriebenen Polyisobutenen, Phenolen, Formaldehydquellen bzw. Formaldehydäquivalenten und Aminen ab.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Mannichaddukten der Formel Ia und/oder Ib um monomolekulare Polyisobutenphenol-Amine, die nur eine Polyisobutenphenol-Einheit pro Molekül aufweisen. Oligomere Polyisobutenphenolamine mit zwei, drei oder mehrerer Polyisobutenphenol-Einheiten pro Molekül, werden nicht oder nur in geringem Umfang gebildet.

35 In vielen Fällen erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Adduktgemisch, das mindestens 40 Mol-%, häufig mindestens 50 Mol-% und besonders bevorzugt mindestens 60 Mol-% einer Verbindung, ausgewählt unter Verbindungen der Formel Ia oder Ib, enthält. Nach den bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man ein Gemisch von Mannichaddukten oder chemische einheitliche Mannichaddukte, das mindestens 70 oder mindestens 80 Mol-% Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib umfasst.

40 Gewünschtenfalls können die nach den erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte weiter gereinigt werden, z. B. extraktiv, destillativ oder säulenchromatographisch, insbesondere wie nachstehend beschrieben.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Mannichaddukte der Formeln Ia und Ib in Form ihrer Reinsubstanzen.

45 In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Adduktgemisch zu wenigstens 40 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-% und besonders bevorzugt wenigstens 60 Mol-% aus wenigstens einer Verbindung, ausgewählt unter den N- oder N,N-substituierten Derivaten des N,N-Bis(2-hydroxy-5-polyisobutenylbenzyl)amins (z. B. Verbindungen der Formel Ia, worin R² für H steht, R³ für NR⁴R⁵ steht, worin R⁴ für einen Phenolrest der Formel II steht, dessen Rest R² ebenfalls für H steht, und R⁵ für einen von H und Phenolresten der Formel II verschiedenen Rest steht), 2-Aminomethyl-4-polyisobutenphenolen (z. B. Verbindungen der Formel Ia, worin R² für H steht, R³ für NR⁴R⁵ steht, worin R⁴ und R⁵ für von Phenolresten der Formel II verschiedene Reste stehen und R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig für H stehen), 2,6-Bisaminomethyl-4-polyisobutenphenolen (z. B. Verbindungen der Formel Ia, worin R² für CH₂NR⁴R⁵ in ortho-Position und R³ für NR⁴R⁵ steht, worin R⁴ und R⁵ für von Phenolresten der Formel II verschiedene Reste stehen und R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig für H stehen) und 3,4-Dihydro-1,3-2H-Benzoxazinen (z. B. Verbindungen der Formel Ib, worin R² für H und R⁶ für von H verschiedene Reste R⁴ oder R⁵ steht).

50 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Adduktgemisch wenigstens 40 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-% und besonders bevorzugt wenigstens 60 Mol-%, N-bzw. N,N-substituierte Derivate des 2-Aminomethyl-4-polyisobutenphenols (z. B. Verbindungen der Formel Ia, worin R² für H steht, R³ für NR⁴R⁵ steht, worin R⁴ und R⁵ für von Phenolresten der Formel II verschiedene Reste stehen und R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig für H stehen) und/oder 60 3,4-Dihydro-1,3-2H-Benzoxazins (z. B. Verbindungen der Formel Ib, worin R² für H und R⁶ für von H verschiedene Reste R⁴ oder R⁵ steht). Diese werden als Mono-Mannichaddukte bezeichnet.

55 Die oben beschriebenen Mannichadduktgemische, insbesondere ihre stickstoffhaltigen Bestandteile, können durch Säulenchromatographie an stationären Phasen fraktioniert werden. Die Fraktionierung kann mittels einstufiger oder mehrstufiger Elution erfolgen. Geeignete Eluenten sind beispielsweise Kohlenwassersstoffe, Alkohole, Ketone, Wasser und Gemische davon, denen gegebenenfalls Basen, z. B. Amine oder Alkalien, zugesetzt werden können. Die Fraktionierung kann Vorteilhaft durch mehrstufiges Eluieren, vorzugsweise mit wenigstens einem Kohlenwasserstoff und anschließend wenigstens einem basischen Alkohol-Wasser-Gemisch erfolgen.

60 Als stationäre Phasen kommen insbesondere Oxide, wie sie in der Säulenchromatographie üblich sind, in Frage. Be-

vorzugt werden saure Oxide, wie saures Aluminiumoxid und besonders bevorzugt saures Kieselgel. Vorzugsweise wird als basisches Alkohol-Wasser-Gemisch ein Gemisch aus

- a) 75 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere 85 bis 98 Gew.-% und besonders bevorzugt 90 bis 97 Gew.-%, wenigstens eines C₂-C₄-Alkohols, insbesondere Ethanol und/oder Isopropanol, besonders bevorzugt Isopropanol,
- b) 0,4 bis 24,4 Gew.-% Wasser und
- c) 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, wenigstens eines bei Raumtemperatur flüchtigen Amins eingesetzt wird.

Geeignete, bei Raumtemperatur flüchtige Amine sind beispielsweise Ammoniak, Mono-C₁-C₈-alkylamine, Di-C₁-C₆-alkylamine und Tri-C₁-C₄-alkylamine, insbesondere Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, N-Propylamin, Isopropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Di-sec.-butylamin, Di-tert.-butylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Diisopropylethylamin und Trisopropylamin. Besonders bevorzugt ist Ammoniak.

In der Regel wird die Fraktionierung durch Säulenchromatographie so durchgeführt, dass das Adduktgemisch auf eine mit einer stationären Phase gefüllte und gegebenenfalls konditionierte Säule gegeben wird. Gegebenenfalls kann anschließend in einem ersten Schritt die Säule mit dem aufgegebenen Adduktgemisch mit einem unpolaren Lösungsmittel, z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, gespült werden. Dadurch lassen sich beispielsweise nicht aminhaltige Fraktionen eluieren. Die Fraktionierung des Adduktgemisches, insbesondere der aminhaltigen Komponenten, erfolgt durch vorzugsweise mehrstufiges Eluieren mit einem wie oben beschriebenen Alkohol-Wasser-Gemisch. Dabei kann die Elution sowohl mit einem Alkohol-Wasser-Gemisch konstanter Zusammensetzung oder variabler Zusammensetzung, z. B. durch einen ein- oder mehrstufigen Stufengradienten oder kontinuierlichen Gradienten, erfolgen.

Das wie oben beschriebene Verfahren kann zum einen zum Abtrennen der nicht aminhaltigen Bestandteile des Adduktgemisches und anschließendes Wiedergewinnen der unfraktionierten aminhaltigen Bestandteile des Adduktgemisches verwendet werden. Zum anderen werden gegebenenfalls erst die nicht stickstoffhaltigen Bestandteile des Adduktgemisches abgetrennt und anschließend die stickstoffhaltigen Bestandteile fraktioniert. Bei geeigneter Trennleistung der verwendeten Säule lassen sich die Adduktgemische gewünschtenfalls bis zu den Einzelverbindungen fraktionieren.

Vorzugsweise sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Adduktgemische mit einer Polydispersität im Bereich von 1,05 bis 3,5 insbesondere 1,1 bis 2,5 und besonders bevorzugt 1,1 bis 1,9, erhältlich.

Die Einstellung der gewünschten Polydispersität kann durch gezielte Auswahl der Einsatzstoffe, Wahl der Stöchiometrie, Wahl der Temperatur- und Reaktionszeit sowie gegebenenfalls der Aufarbeitung, insbesondere durch übliche Reinigungstechniken, wie Extrahieren und Destillieren und gegebenenfalls die erfindungsgemäße Fraktionierung durch Säulenchromatographie erreicht werden.

Geeignete Maßnahmen, die einzeln oder in Kombination die Bildung von Adduktgemischen mit erhöhter Wirksamkeit und/oder geringer Polydispersität begünstigen, sind beispielsweise ausgewählt unter

- Verwendung von Polyisobutenen niedriger Polydispersität,
- Verwendung von Polyisobutenen mit möglichst hohen Anteilen an terminalen Doppelbindungen,
- Einsatz der Polyisobutene im Unterschuss bei der Alkylierung der Phenole, gegebenenfalls gefolgt von einer anschließenden Abtrennung des unumgesetzten Phenols,
- Durchführen der Alkylierung bei einer möglichst geringen Temperatur, die dennoch einen vollständigen Umsatz gewährleistet, z. B. oberhalb von etwa +5°C und unterhalb von etwa +30°C,

Einhaltung einer geeigneten Stöchiometrie; z. B. ein Verhältnis von Formaldehydquelle : Amin : Polyisobutlenphenol von etwa 1 : 1 : 1 oder etwa 1 : 2 : 1 (zur Herstellung von Mono-Mannichaddukten) oder 2 : 2 : 1 (zur Herstellung von Bis-Mannichaddukten) oder 2 : 1 : 1 (führt beim Einsatz von primären Aminen zur Bildung von Oxazinen) oder 2 : 1 : 2, wobei im letzten Fall vorzugsweise ein primäres Amin eingesetzt wird (führt zur Herstellung von Bisarylmonoaminen),

- Durchführung der Umsetzung des gemäß a) erhaltenen Reaktionsproduktes mit einem Addukt aus Amin und Formaldehyd bzw. Formaldehydäquivalent gemäß c), insbesondere gemäß der vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen,
- Abtrennung der nicht aminhaltigen Addukte aus dem Gemisch durch säulenchromatographische Fraktionierung,
- Fraktionierung der aminhaltigen Addukte des Gemisches durch Säulenchromatographie, vorzugsweise an sauren stationären Phasen durch Elution mit basischen Alkohol-Wasser-Gemischen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Mannichaddukt, erhältlich nach einem Verfahren wie vorstehend beschrieben.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mannichaddukt, enthaltend wenigstens eine Verbindung der Formel Ia und/oder Ib.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung wenigstens eines oben definierten Mannichadduktes als Detergentsadditiv in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren üblichen Kraft- und Schmierstoffadditiven und insbesondere mit den nachfolgend beschriebenen zusätzlichen Komponenten.

Als Beispiele für solche zusätzlichen Komponenten sind weitere Additive mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung zu nennen, wobei diese mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlgemittelten Molekulargewicht (M_N) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung, ausgewählt aus

- (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,

- (b) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen,
- (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- (d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
- (e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
- (f) Polyoxy-C₂-bis C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,
- (g) Carbonsäureestergruppen,
- (h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidgruppen und
- (i) durch herkömmliche Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen

aufweisen.

15 Als Beispiele für obige Additivkomponenten mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung seien zu nennen:
 Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d. h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen – meist in der β - und γ -Position) oder konventionellem (d. h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5 000, die nicht nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhalten wurden. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der β - und γ -Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier die gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten hochreaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Propen sind insbesondere in der WO-A 94/24231 beschrieben.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 97/03946 beschrieben sind.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobuteneoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A 196 20 262 beschrieben sind.

Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, (b) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 96/03367 und WO-A 96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutanen (z. B. α,β -Dinitropolyisobutan) und gemischten Hydroxynitropolyisobutanen (z. B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobutan) dar.

Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobuteneoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5 000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in EP-A 476 485 beschrieben sind.

Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymeren von C₂-C₄₀-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A 307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A 87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (e) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A 639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

Polyoxy-C₂-bis C₄-alkylengruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C₂- bis C₆₀-Alkanolen, C₆- bis C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-C₂₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobuteneolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

Carbonsäureestergruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm² bei 100°C, wie sie

insbesondere in DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidgruppen (h) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5 000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylpentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A 4 849 572 beschrieben.

Durch herkömmliche Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (i) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobuten-substituierten Phenolen mit Formaldehyd und primären Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben.

Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der oben genannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel (bei Bereitstellung von Additivpaketen) kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Solvent Naphtha, in Betracht.

Weitere übliche Additivkomponenten, die mit den erfundungsgemäßen Additiven kombiniert werden können, sind beispielsweise Korrosionsinhibitoren, wie z. B. auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten, Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenyldiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten davon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure, Demulgatoren, Antistatikmittel, Metallocene wie Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbersteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl sowie Farbstoffe (Marker). Gegebenenfalls werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

Als weitere übliche Komponenten können auch Trägeröle genannt werden. Hier sind beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 500 bis 2000", synthetische Trägeröle auf Basis von Olefinpolymerisaten mit $M_N = 400$ bis 1 800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert), von Polyalphaolefinen oder Polyinternalolefinen sowie synthetische Trägeröle auf Basis alkoxylierter langkettiger Alkohole oder Phenole zu nennen. Ebenfalls geeignet als weitere Additive sind Polyalkenalkohol-Polyetheramine, wie beispielsweise in der DE-199 16 512.2 beschrieben.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Additivkonzentrate, insbesondere Kraftstoffadditiv-Konzentrate und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, besonders bevorzugt Kraftstoffadditiv-Konzentrate, enthaltend, neben üblichen Additivkomponenten obiger Definition, wenigstens ein erfundungsgemäßes Mannichaddukt in Anteilen von 0,1 bis 80 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Kraftstoffzusammensetzungen, vor allem Ottokraftstoffzusammensetzungen, welche die erfundungsgemäßen Mannichaddukte, insbesondere Mannichaddukte der Formel I, in wirksamen Mengen enthalten. Unter wirksamen Mengen sind in der Regel bei Kraftstoffzusammensetzungen 10 bis 5 000 Gew.-ppm und insbesondere 50 bis 2 000 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtmenge der Kraftstoffzusammensetzung, zu verstehen.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Schmierstoffzusammensetzungen, insbesondere Schmierstoffzusammensetzungen, die 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Schmierstoffzusammensetzung, der erfundungsgemäßen Mannichaddukte, insbesondere Mannichaddukte der Formel Ia und/oder Ib, enthalten.

Die erfundungsgemäßen Polyisobutenphenol-haltigen Mannichaddukte, insbesondere Polyisobutenphenol-haltige Mannichaddukte der Formel I, weisen eine hohe Einheitlichkeit, eine enge Molekulargewichtsverteilung und/oder einen hohen Anteil an Amin-haltigen Verbindungen auf. Sie zeigen, wie im folgenden experimentellen Teil weiter veranschaulicht, eine ausgezeichnete Wirkung als ventilreinigende und ventilreinhaltende Ottokraftstoffdetergenzien. Daneben weisen sie die eingangs geschilderten Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Polyalkylenphenol-Mannichaddukt-Gemischen nicht auf. Sie zeigen darüber hinaus ein sehr günstiges Viskositätsverhalten, insbesondere in der Kälte, das Formulierungs- und Anwendungsproblemen, wie z. B. Ventilsticken, vorbeugt.

Beispiele

I. Herstellung der Polyisobutenphenole

Ia. Alkylierung mit einem Poylisobuten mit $M_N = 550$

In einem 4 l-Vierhalskolben wurden 404,3 g Phenol in einer Stickstoffatmosphäre bei 40 bis 45°C aufgeschmolzen. Man tropfte 191 g BF_3 -Diethyletheraddukt zu und kühlte auf 10°C. 1 100 g Polyisobuten mit $M_N = 550$ und einem Dimethylvinylidenanteil von 85%, gelöst in 1 000 ml Hexan, wurden innerhalb von 150 Minuten bei 5 bis 10°C zugetropft. Innerhalb von 4 Stunden ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte über Nacht nach. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1 200 ml 25%iger Ammoniaklösung beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und danach 8-mal mit 500 ml Wasser gewaschen, über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel sowie geringe Phenolmengen im Vakuum entfernt: 1 236 g Öl (Polyisobutenphenol).

NMR: 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5–0,5 ppm (Singuletts, 78H).

Das entspricht einem M_N des Alkylrests von 550. Im Signalbereich von 7,1–6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die auf die Bildung von 5 bis 10% 2- oder 2,4-substituiertem Phenol hindeuten.

5

Ib. Alkylierung mit einem Polyisobuten mit $M_N = 1\,000$

In einem 4 l-Vierhalskolben wurden 203,9 g Phenol unter Stickstoff bei 40 bis 45°C aufgeschmolzen. Man tropfte 95,5 g BF_3 -Diethyletheraddukt zu und kühlte auf 20 bis 25°C. 998 g Polyisobuten mit $M_N = 1\,000$ und einem Dimethylvinylidenanteil von 85%, gelöst in 1 800 ml Hexan, wurden innerhalb von 3 Stunden bei 20 bis 25°C zugetropft. Man rührte über Nacht nach. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 500 ml 25%iger Ammoniaklösung beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und anschließend 7-mal mit 500 ml Wasser gewaschen, über $NaSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 1 060 g Öl (Polyisobutenphenol).

NMR: 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, breit 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5–0,5 ppm (Singuletts, 165H).

Dies entspricht einem M_N des Alkylrests von 1 150. Im Bereich von 7,1 bis 6,75 befinden sich kleine Signale, die dafür sprechen, dass neben dem Hauptprodukt (para-Polyisobutenphenol) 5 bis 10% 2,4-substituiertes Phenol entstanden sind, was im Einklang mit der gefundenen geringen Molekulargewichserhöhung steht.

20

Ic.

In einem 4 l-Vierhalskolben wurden 76,1 g Phenol unter Stickstoff bei 40 bis 45°C aufgeschmolzen. Man tropfte 28,4 g BF_3 -Diethyletheraddukt zu und kühlte auf 20 bis 25°C. 914,5 g Polyisobuten mit $M_N = 2\,300$ und einem Dimethylvinylidenanteil von 85%, gelöst in 1 000 ml Hexan, wurden innerhalb von 3 Stunden bei 20 bis 30°C zugetropft. Man rührte über Nacht nach. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 500 ml 25%iger Ammoniaklösung beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und anschließend 7-mal mit 500 ml Wasser gewaschen, über $NaSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 912 g Öl (Polyisobutenphenol).

NMR: 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, breit 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5–0,5 ppm (Singuletts, 330H).

30

Dies entspricht einem M_N des Alkylrests von 2 310.

II. Umsetzung der Polyisobutenphenole zu Mannichaddukten

IIa.

35

In einem 4 l-Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 320 g PIB-Phenol aus Beispiel Ia in 200 ml Toluol vorgelegt. Man setzte 43,9 g Morpholin zu und tropfte bei 50°C unter Stickstoff als Schutzgas 40,9 g 37%ige Formalinlösung zu. Danach wurde das Reaktionsgemisch bis zum Rückfluss des Lösungsmittels erhitzt und 3 Stunden lang Wasser ausgetrieben (destillativ entfernt). Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 352 g Öl (Mannichaddukt).

40

NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 1H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 1H), 6,7 ppm (Dublett, 1H), 3,8 ppm (4 Multiplett, 4H), 3,7 ppm (Singulett, 2H), 2,5 ppm (Singulett, breit, 4H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5–0,5 ppm (Singuletts, 135H).

45

IIb.

50

In einem 1 l-Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 260 g Polyisobutenphenol aus Beispiel Ia vorgelegt. Anschließend tropfte man 12,6 g Paraformaldehyd und 74,8 g Di[3-(dimethylamino)-n-propyl]amin in 100 ml Isopropanol zu, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 38°C anstieg. Man rührte das Reaktionsgemisch 1 Stunde und erhitzte das Reaktionsgemisch anschließend für 2 Stunden unter Rückfluss. Die Reaktionslösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 332 g Öl (Mannichaddukt).

NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 1H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 1H), 6,6 ppm (Dublett, 1H), 3,7 ppm (Singulett, 1,5H), 3,7–3,2 ppm (3 Singuletts, 0,5H), 2,5 ppm (Triplet, 4H), 2,2 ppm (Triplet, 4H), 2,1 ppm (Singulett, 12H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,7 ppm (Multiplett, 4H), 1,5–0,5 ppm (Singuletts, 78H).

55

Diese Integrale entsprechen einem Molekulargewicht M_N des Alkylrestes von 546.

IIc.

60

In einem 500 ml-Vierhalskolben wurden 7,5 ml 37%ige Formalinlösung in 30 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Anschließend wurden 3-(Dimethylamino)-n-propylamin bei einer Temperatur zwischen 20 und 25°C zugegeben. Man rührte weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur und setzte anschließend 120 g Polyisobutenphenol aus Beispiel Ia zu. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene Reaktionslösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 116 g Öl (Mannichaddukt).

65

NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 1H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 1H), 6,6 ppm (Dublett, 1H), 3,9 ppm (Singulett, 2H), 2,5 ppm (Triplet, 2H), 2,2 ppm (Triplet, 2H), 2,1 ppm (Singulett, 4,5H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,7 ppm (Multiplett, 2H), 1,5–0,5 ppm (Singuletts, 141H).

II.d.

In einem 500 l-Vierhalskolben wurden 105 g Polyisobutenphenol aus Beispiel Ib in 50 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Man erhitzte das Gemisch unter Rückfluss (75 bis 80°C) und tropfte innerhalb von 4 Stunden 20,4 g Tetramethylmethylenediamin in 75 ml Tetrahydrofuran zu und erhitzte weitere 2 Stunden unter Rückfluss. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 105 g Öl (Mannichaddukt). 5

NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 1H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 1H), 6,7 ppm (Dublett, 1H), 3,6 ppm (Singulett, 2H), 2,25 ppm (Singulett, 6II), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 2,2 ppm (Triplet, 4H), 2,1 ppm (Singulett, 12H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5–0,5 ppm (Singulets, 14II) 10

Diese spektroskopischen Daten entsprechen einem M_N des Alkylrests von 987.

II.e.

In einem mit einem Wasserabscheider versehenen 0,5 l-Vierhalskolben wurden 119,4 g Polyisobutenphenol aus Beispiel Ic und 100 ml Toluol vorgelegt. Man gab 4,8 g Morpholin zu und tropfte unter Stickstoff als Schutzgas 4,5 g 15 37%ige Formalinlösung zu. Anschließend wurde bis zum Rückfluss erhitzt und 3 Stunden lang bei kräftigem Rückfluss Wasser ausgekreist (destillativ entfernt). Anschließend wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 106 g Öl (Mannichaddukt).

NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 1H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung 1H), 6,7 ppm (Dublett, 1H), 3,8 ppm (Multiplett, 4H), 3,7 (Multiplett, 2H), 2,5 ppm (Singulett, 4H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5–0,5 ppm (Singulets, 325H) 20

II.f.

In einem 1 l-Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 350 g PIB-Phenol aus Beispiel Ib. und 16 g Dimethylamin (40 ml 40% wässrige Lösung) in 200 ml Toluol vorgelegt. Man tropfte bei 20–30°C 29 ml 37% wässrige Lösung von Formaldhyd zu und heizte auf Rückfluss. Nun werden 3 h Wasser ausgekreist. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen: 355 g Öl. 25

NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 1H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 1H), 6,7 ppm (Dublett, 1H), 3,65 ppm (Singulett, 2H), 2,1 ppm (Singulett, 6H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5–0,5 ppm (Singulets, 138H) 30

IV. Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften

In einem Opel Kadett-Motor wurde die Einlassventilsauberkeit gemäß CEC-Methode F-05-A-93 getestet. Hierfür wurde ein marktüblicher Eurosuper-Grundkraftstoff gemäß EN 228 eingesetzt, welchem entweder kein Kraftstoffadditiv (Vergleichsbeispiel 1) oder nicht erfindungsgemäße Kraftstoffadditive auf Basis von Mannichaddukten (Vergleichsbeispiel 2) oder ein erfindungsgemäßes Polyisobutenphenol-haltiges Mannichaddukt zugesetzt wurde (Beispiel 1). 35

Das nicht erfindungsgemäße Kraftstoffadditiv aus Vergleichsbeispiel 2 wurde gemäß Vergleichsbeispiel 2 der EP-A-0 831 141 hergestellt.

Das erfindungsgemäße Polyisobutenphenol-haltige Mannichaddukt von Beispiel B1 wurde gemäß Ia und IIc hergestellt. 40

Das erfindungsgemäße Polyisobutenphenol-haltige Mannichaddukt von Beispiel B2 wurde gemäß Ib und II.f hergestellt.

Die wichtigsten Parameter, die Dosierung und die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. 45

5

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

	M_N ¹⁾	Amin	Dosierung [mg/kg]	Ventilablagerungen [mg/Ventil]				Mittel- wert ²⁾
				1	2	3	4	
VB1	-	-	-	450	188	316	366	330
VB2	1 000	EDA ³⁾	400	9	127	7	193	84
B1	550	DMAPA ⁴⁾	400	0	1	0	0	0,25
B2	1 000	DMA ⁵⁾	300	0	0	0	0	0

- 1) Zahlenmittleres Molekulargewicht des Polyisobutyleneesters
- 2) Mittelwert der Ablagerungen aus den vier Ventilen
- 3) Ethylen diamin
- 4) 3-(Dimethylamino)-n-propylamin
- 5) Dimethylamin

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

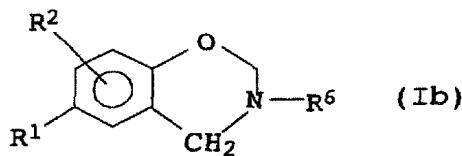
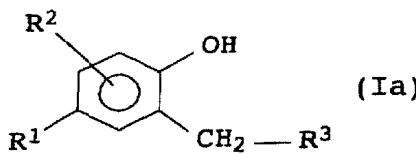
1. Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte durch

- Alkylierung eines Phenols mit hochreaktivem Polyisobuten bei einer Temperatur unterhalb von etwa 50°C in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators;
- Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit Formaldehyd, einem Oligomer oder einem Polymer des Formaldehyds und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine sekundäre Aminofunktion und keine primäre Aminofunktion aufweist, oder
- Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit wenigstens einem Addukt aus wenigstens einem Amin, das wenigstens eine sekundäre oder primäre Aminofunktion aufweist, und Formaldehyd, einem Oligomer des Formaldehyds, einem Polymer des Formaldehyds oder einem Formaldehydäquivalent.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als Amin 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, Di[3-(dimethylamino)-n-propyl]amin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin oder Morphin einsetzt.

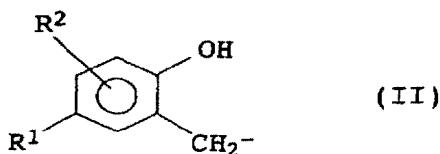
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man in Schritt c) als Addukt ein Aminal des Formaldehyds mit einem sekundären Amin, ausgewählt unter Di-C₁-C₈-Alkyaminen, deren Alkylgruppen durch eine N(C₁-C₄-Alkyl)₂-Gruppe substituiert sein können, und cyclischen Aminen, die 4 bis 6 Kohlenstoffe aufweisen und deren Cyclus durch O und/oder N-C₁-C₄-Alkyl unterbrochen sein kann, einsetzt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man ein Adduktgemisch wenigstens zweifach alkylierter Phenole erhält, das mindestens 40 Mol-% Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib umfasst,



worin

R¹ für einen terminal gebundenen Polyisobutenrest,
 R² für H, C₁ bis C₂₀-Alkyl, C₁ bis C₂₀-Alkoxy, Hydroxy, einen Polyalkylenrest oder CH₂NR⁴R⁵ steht, wobei R⁴ und R⁵ die unten angegebenen Bedeutungen aufweist, und
 R³ für NR⁴R⁵ steht, worin R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H, C₁ bis C₂₀-Alkyl-, C₃ bis C₈-Cycloalkyl- und C₁ bis C₂₀-Alkoxyresten, die durch Heteroatome, ausgewählt unter N und O, unterbrochen und/oder substituiert sein können, und Phenolresten der Formel II,



worin R¹ und R² wie oben definiert sind;

mit der Maßgabe, dass R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig für H oder Phenolreste der Formel II stehen; oder R⁴ und R⁵ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cyclus bilden, der ein oder zwei Heteroatome, ausgewählt unter N und O, aufweist und mit einem, zwei oder drei C₁ bis C₆-Alkylresten substituiert sein kann; und

R⁶ für einen von H verschiedenen Rest R⁴ oder R⁵ steht.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man ein Mannichaddukt mit einer Polydispersität im Bereich von 1,1 bis 3,5 erhält.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man in Schritt c) ein Addukt einsetzt, das aus wenigstens einem Amin und Formaldehyd, einem Oligomer des Formaldehyds, einem Polymer des Formaldehyds oder einem Formaldehydäquivalent durch wenigstens 15-minütige Umsetzung der beiden Reaktanden bei einer Temperatur oberhalb von +15°C erhalten wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei man das Reaktionsgemisch aus b) oder c) durch Säulenchromatographie an einer sauren stationären Phase durch mehrstufiges Eluieren mit

- wenigstens einem Kohlenwasserstoff und anschließend
- wenigstens einem basischen Alkohol-Wasser-Gemisch

fraktioniert.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei man als basisches Alkohol-Wasser-Gemisch ein Gemisch aus

- 75 bis 99,5 Gew.-% wenigstens eines C₂ bis C₄-Alkohols,
- 0,4 bis 24,4 Gew.-% Wasser und
- 0,1 bis 15 Gew.-% wenigstens eines bei Raumtemperatur flüchtigen Amins eingesetzt.

9. Mannichaddukt, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Mannichaddukt, umfassend wenigstens eine Verbindung der Formel Ia und/oder Ib, wie in Anspruch 3 definiert.

11. Verwendung eines Mannichadduktes nach Anspruch 9 oder 10, als Detergensadditiv in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen.

12. Additiv-Konzentrat, enthaltend neben üblichen Additivkomponenten wenigstens ein Mannichaddukt gemäß

DE 199 48 111 A 1

Anspruch 9 oder 10 in Mengen von 0,1 bis 80 Gew.-%.

13. Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffs sowie eine detergentsaktive Menge wenigstens eines Addukts nach Anspruch 9 oder 10.

5 14. Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines flüssigen, halbfesten oder festen Schmierstoffs sowie eine detergentsaktive Menge wenigstens eines Addukts nach Anspruch 9 oder 10.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65